

растворов обладает модифицированный сорбент на основе древесных опилок при температуре 333 К.

*Библиографический список*

1. Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод / И.Н. Липунов, А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, И.В. Николаев, Л.А. Старыгин, Е.В. Аверихина // Водное хозяйство России, 2014. № 4. С. 85–94.
2. Никифоров А.Ф., Василенко Л.В., Лобухина Т.В. Межфазовые переходы в адсорбционных процессах. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
3. Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Воронина А.В. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды. Екатеринбург: УрГУ, 2014. 100 с.

УДК 530.145:(547+541.49)

П.А. Маслаков, И.Г. Первова  
(P.A. Maslakov, I.G. Pervova)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

**РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПРИМЕНЕНИЯ  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ  
ДЛЯ КОНКРЕТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**  
(DEVELOPMENT OF ALGORITHM OF QUANTUM-CHEMICAL  
CALCULATIONS APPLICATION FOR SPECIFIC CHEMICAL TASKS)

*Разработан «алгоритм» применения и выбора методов квантово-химических расчетов для прогнозирования структуры органических веществ класса гетарилформазанов как в кристаллическом виде, так и в условиях адсорбции на целлюлозсодержащих матрицах.*

*The «algorithm» of application and choice of quantum chemical calculation methods for predicting the structure of organic substances at the class of hetarylformazanes both in crystalline forms and adsorption onto cellulose-containing matrices has been developed.*

Прогнозирование свойств и конкретной координации электронодонорных и акцепторных центров сложных органических молекул, состоящих из разных гетероатомов, особенно востребовано в прикладных исследованиях гибридных материалов, где подобные соединения закреплены на поверхности твердофазной матрицы-носителя. Именно при выявлении

общих закономерностей структуры и свойств иммобилизованных органических соединений в самом выгодном свете выступает использование квантово-химических расчетов (КХР), позволяющих получить химическую информацию, которую очень трудно или невозможно получить другими, в том числе экспериментальными, методами. Выбор оптимального квантово-химического метода расчетов структуры, например гетарилформазапов, остается до сих пор актуальным, поскольку в литературе [1, 2] этот вопрос в рамках молекулярных моделей не освещен должным образом. Одним из основных требований развития данных расчетов является не только нахождение оптимального, с точки зрения временных и экономических затрат, метода расчетов, но и использование полученных результатов для конкретных прикладных химических задач.

Рассмотрев недостатки и достоинства различных методов квантово-химических расчетов, авторами для прогнозирования структур и свойств формазапов были выделены следующие основные критерии оптимального метода расчетов:

- 1) минимизация вычислительной стоимости (количество операций, которое требуется для завершения алгоритма расчета);
- 2) сохранение достаточной точности расчетов и корреляции с экспериментальными данными;
- 3) оптимальная вычислительная сложность алгоритма для расчета комплексных молекулярных моделей.

Одновременно с данными критериями к разрабатываемому авторами алгоритму расчетов были сформулированы и требования к программному обеспечению (ПО), в котором данный метод должен быть реализован:

- 1) многозадачность и (или) масштабируемость;
- 2) параллельность расчетов;
- 3) возможность расчета теоретических электронных и ИК-спектров;
- 4) возможность расчета энергетических характеристик молекул и энергий орбиталей, а также зарядов на атомах.

Проведя анализ критериев, достоинств и недостатков методов КХР, на основе программных комплексов Gaussian (в т.ч. для визуального представления модели молекул использовалась программа GaussView) и Spartan 14 был разработан наиболее коррелирующий с экспериментальными данными алгоритм расчета структуры и свойств формазапов. Авторы не считают данный алгоритм абсолютно универсальным, то есть применимым для всех типов соединений и не требующим никаких экспериментальных и теоретических данных. Представляемый в данном сообщении алгоритм проведения КХР имеет прикладной характер, встраивается в процесс решения реальных химических задач и, не искажая общей картины, служит для наглядной демонстрации полученных экспериментальных данных. Неуниверсальность алгоритма не является его недостатком, так как многие

квантово-химические методы, которые лучше обоснованы с теоретической точки зрения, для практики плохо применимы, в то же время более «грубые» модели с удачно подобранными параметрами активно и широко используются. Это связано с тем, что в любом квантово-химическом методе имеется множество различных приближений. В некоторых методах ошибки, к которым приводят эти приближения, частично компенсируют друг друга, и в результате получается достаточное согласие с экспериментальными данными. Сказать заранее, будет или не будет иметь место такая компенсация, нельзя, поэтому выяснить область применения и охарактеризовать точность каждого конкретного метода можно лишь на основе эксперимента и систематизации опубликованных расчетных данных.

Разработанный авторами алгоритм наряду с получением предполагаемой структуры формазана и расчёта энергетических характеристик молекул позволяет в комплексе с экспериментальными данными сделать определенные выводы о стабильности исследуемого соединения.

Алгоритм состоит из нескольких этапов:

- 1) подготовительный;
- 2) расчет геометрии молекул;
- 3) расчет энергетических (величины энергии нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО), величины высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и др.) и некоторых других характеристик (теплота образования, «мягкость», «жесткость» и др.), а также при необходимости получить теоретический (расчетный) спектр.

На подготовительном этапе (например, с учетом полученных методом РСА характера, природы связей и (или) координации иона металла в составе конкретного органического реагента и (или) комплекса) сначала строится пространственная компьютерная модель исследуемого соединения в виде скетча, при этом длины связей и углы задаются произвольно, почти как рисунок на бумаге. Далее проводится расчет структуры предполагаемого соединения с помощью метода молекулярной механики (в зависимости от сложности структуры, характера и природы связей соединения может быть использован один из следующих методов: ММ1, ММ3, ММFF). Данный шаг позволяет за короткое время (порядка нескольких секунд) получить структуру соединения для дальнейших расчетов и сокращает временные затраты на следующий этап по сравнению с теми, если бы шаг был пропущен.

Следующим шагом проводится оптимизация полученной модели в зависимости от поставленной проблемы с помощью одного из следующих методов: полуэмпирического метода теории функционала плотности с базисом V3LYP 6-31\*\*G, неэмпирического метода с меньшим на порядок базисом 6-31\*G или полуэмпирического метода PM3(6), параметризованного для подобных расчетов. Использование неэмпирического метода с мень-

шим базисом обусловлено тем, что данный метод с заданной точностью позволяет получить структуру соединения, но стоит иметь в виду, что в силу больших вычислительных затрат применяется лишь для небольших молекулярных систем.

Полуэмпирические методы на заданном этапе более предпочтительны, чем неэмпирические не только из-за низких временных затрат, но и в силу гибкой параметризацией для конкретного случая (например, при присутствии водородной связи в координационном узле формазаната). Так, методом РМЗ и неэмпирическим методом (базис STO-6-31G) рассчитаны параметры геометрии координационного узла 1,3-дифенил- и 1-(2-гидрокси-4-нитрофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанатов Co(II) с целью выбора оптимального метода. Оба используемых расчетных метода достаточно точно передают геометрию исследуемых металлокомплексов (проведено сравнение с данными структуры, ранее установленной методом РСА), хотя наиболее целесообразным является использование полуэмпирического метода РМЗ (Parametric Method 3) не только с точки зрения временных затрат, но и в силу того, что этот метод параметризован для расчета именно органических молекул и достаточно точно описывает их геометрию и учитывает наличие водородной связи.

При исследовании молекулярных систем большого размера применен метод теории функционала плотности с базисом B3LYP 6-31\*\*G, который имеет простую вычислительную схему с получением качественных и полуколичественных оценок наиболее важных физико-химических характеристик. Данный метод использовался, например, для расчета геометрических характеристик структурных моделей реализации таутомерно-изомерной формы 1-(4-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиридин-2-ил)формаза при его адсорбции на целлюлозной матрице. На основе полученных данных была выявлена наиболее энергетически выгодная структурная модель, где закрепление формаза на целлюлозе происходит в форме ЕЕЕ-изомера за счет образования водородных связей между водородом карбоксильной группы формаза и кислородом при атоме (С-3) целлюлозы, а также водородом amino-группы формаза и кислородом карбоксильной группы целлюлозы. Временные затраты данного шага гораздо более значительны по сравнению с первым этапом и составляют от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от сложности структуры исследуемого соединения.

Третьим и последним шагом проводится расчет энергетических характеристик структур, полученных на предыдущем этапе полуэмпирическим методом РМЗ(РМ-6). Результатом КХР в данном случае является расчет: величины энергии ВЗМО, полной энергии соединения и др. Полученные данные позволили на примере 1-фенил-3-(2-фурил)-5-(бензтиазол-2-ил)-, и 1,3-фенил- и 1-фенил-3-изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)форма-

зано́в выявить очевидность взаимосвязи характера заместителя в мезоположении форма́зановой цепи с величиной энергии НСМО, которая увеличивается в ряду фенил < фурил < алкилзаместитель ( $0,118811 < 0,785598 < 0,996019$  кДж/моль, соответственно). Временные затраты третьего этапа незначительны и составляют от нескольких минут до часа в зависимости от сложности строения изучаемых структур.

Таким образом, наиболее эффективным и убедительным для расчета геометрии и межмолекулярных взаимодействий в структуре молекул формазанов, а также получения энергетических характеристик является сочетание в разработанном алгоритме неэмпирического (метода теории функционала плотности) и PM3(PM6) методов. При ограниченных временных затратах при установлении относительной геометрии молекул данный подход позволяет наиболее полно реализовать преимущества метода и получить достоверную химическую информацию, близкую к экспериментальным данным.

#### *Библиографический список*

1. Коншина Д.Н. Синтез и исследование аналитических реагентов на основе гетарилформазанов для определения тяжелых металлов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2008. 25 с.
2. Петунин П.В., Валиев Р.Р., Постников П.С. Экспериментальное и теоретическое исследование структуры изомеров 3-нитро-1,5-бис-(4-метоксифенил)форма́зана. III Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, Россия, 26–28 марта, 2014). Сб. научных трудов. Томск, 2014. С. 274–277.

УДК 678

А.С. Плявина, А.Е. Шкуро  
(A.S. Plyavina, A.E. Shkuro)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

#### **ПОЛУЧЕНИЕ УПЛОТНЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД (RECEIVING OF DENSIFIED SOFTWOOD)**

*В работе рассмотрены вопросы получения уплотнённой древесины хвойных пород. Уплотнение осуществлялось прессованием образцов после удаления лигнина и гемицеллюлоз в ходе сульфатной варки. Было оценено влияние уплотнения на твердость древесины.*